



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 889 146 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
07.01.1999 Bulletin 1999/01

(51) Int Cl.⁶: **C23C 10/42, C10G 9/20**

(21) Numéro de dépôt: **98401567.7**

(22) Date de dépôt: **25.06.1998**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

- Broutin, Paul
69630 Chaponost (FR)
- Francois, Marcel
64130 Ponchon (FR)
- Bertoli, Alain
95000 Cergy Pontoise (FR)

(30) Priorité: **04.07.1997 FR 9708511**

(71) Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
92500 Rueil Malmaison (FR)**

(74) Mandataire: **Andreeff, François et al
Département Brevets,
Institut Français du Pétrole,
1 & 4 avenue de Bois-Préau
92852 Rueil Malmaison (FR)**

(72) Inventeurs:
• Ropital, Francois
92500 Rueil Malmaison (FR)

(54) **Acier réfractaire chromisé, son procédé d'obtention et ses utilisations dans des applications anti-cokage**

(57) On décrit des objets en acier revêtu présentant des propriétés anti-cokage, ainsi que le procédé mis en oeuvre pour obtenir de tels objets par dépôt d'un revêtement anti-cokage sur une matrice constituée d'un acier, en général un acier réfractaire. Ces objets comprennent :

- un substrat en acier réfractaire renfermant au moins 0,2 % en masse de carbone ;
- une barrière de diffusion riche en carbone ;
- et une couche externe ayant une teneur de 90 à 99 % en masse de chrome et ils sont revêtus par une méthode de cémentation. Ces objets en acier revêtu consistent plus particulièrement en des tubes pour réacteurs ou fours utilisés dans divers procédés de raffinage ou de pétrochimie.

EP 0 889 146 A1

Description

L'invention concerne des objets en acier présentant des propriétés anti-cokage, ainsi que le procédé mis en oeuvre pour obtenir de tels objets par dépôt d'un revêtement anti-cokage sur une matrice constituée d'un acier, en général un
 5 acier réfractaire. Le procédé est utilisé pour la fabrication de pièces devant résister au cokage dans divers procédés de raffinage ou de pétrochimie.

Les pièces revêtues de l'invention peuvent être utilisées pour divers procédés du raffinage et de la pétrochimie mettant en jeu des températures supérieures à 350 °C : vaporéformage, déshydrogénation, viscoréduction, entre
 10 autres. Plus particulièrement, l'invention s'applique à la fabrication de fours tubulaires de vapocraquage destinés à un service de longue durée à des températures de l'ordre de 800 à 1100 °C.

Le dépôt carboné qui se développe dans les fours lors de la conversion des hydrocarbures est généralement appelé coke. Ce dépôt de coke est néfaste dans les unités industrielles. En effet, la formation du coke sur les parois
 des tubes et des réacteurs entraîne notamment une diminution des échanges thermiques, des bouchages importants et donc des augmentations de pertes de charge. Pour conserver une température de réaction constante, il peut être
 15 nécessaire d'augmenter la température des parois, ce qui risque d'entraîner un endommagement de l'alliage constitutif de ces parois. On observe aussi une diminution de la sélectivité des installations et par conséquent du rendement.

Il s'avère donc nécessaire d'arrêter périodiquement les installations afin de procéder à un décokage. Il est donc intéressant économiquement de développer des matériaux ou des revêtements susceptibles de diminuer la formation
 du coke.

De très nombreux documents décrivent la réaction de formation de coke dans diverses réactions mettant en contact
 20 des hydrocarbures avec des parois à une température élevée. Ce phénomène de cokage est en particulier largement décrit et étudié dans le cadre du craquage thermique d'hydrocarbures. Comme article de fond on peut citer en particulier celui écrit par le professeur FROMENT et paru en 1990 dans le périodique *Review of Chemical Engineering*, volume 6, numéro 4, pages 292 à 328, dont le titre est "Coke formation in the thermal cracking of Hydrocarbons". On peut
 25 également citer un article plus récent de BILLAUD, BROUTIN, BUSSON, GUERET et WEILL, paru dans la *Revue de l'Institut Français du Pétrole* en 1992, volume 47, numéro 4, pages 537 à 549, sous le titre "Coke Formation during Hydrocarbons Pyrolysis", pour ce qui est de la première partie, et dans la même revue en 1993, volume 48, numéro 2, pages 115 à 125, sous le même titre, pour la deuxième partie.

Pour résumer les observations décrites dans l'art antérieur, on peut dire que la formation de coke lors du craquage
 30 thermique d'hydrocarbures est un phénomène complexe mettant en jeu différents mécanismes dont l'un au moins met en jeu des réactions catalysées par la présence d'oxydes d'éléments métalliques tels que le nickel, le fer ou le cobalt à la paroi des dispositifs utilisés pour la mise en oeuvre desdits procédés. Ces éléments métalliques sont en général
 contenus en quantité importante dans les superalliages réfractaires utilisés du fait notamment des niveaux thermiques rencontrés au niveau de la paroi de ces dispositifs. Ce mécanisme catalytique est très prépondérant : des observations
 35 ont montré que si ce mécanisme était inhibé, il était possible dans le cas du vapocraquage d'accroître par un facteur d'au moins environ 3 la durée de cycle entre deux arrêts pour décokage des fours nécessaires pour la mise en oeuvre de ce procédé.

Un certain nombre de documents font état de méthodes permettant d'inhiber la formation de coke catalytique.

On connaît notamment la demande JP-03-104843 qui décrit un acier réfractaire anti-cokage pour tube de four de
 40 craquage à l'éthylène.

On peut citer en outre le brevet US-A-5 208 069, qui décrit une méthode de passivation de la surface métallique
 des tubes de réacteur entrant en contact avec des hydrocarbures par décomposition in situ (c'est-à-dire dans l'appareil définitivement assemblé) d'un dérivé organométallique non oxygéné du silicium dans des conditions de formation d'une
 fine couche de matière céramique sur la surface de ces tubes. Cette méthode, dans laquelle le dépôt est effectué à
 45 pression atmosphérique ou en légère dépression, ne conduit généralement pas à l'obtention d'un dépôt relativement uniforme sur toute la longueur des tubes car la vitesse de croissance du dépôt n'est pas uniforme tout au long du tube et donc l'épaisseur, voire la qualité du dépôt, varie le long du tube. Ces variations entraînent un risque d'obtention de zones à fortes épaisseurs et donc de faible adhérence et/ou de zones dans lesquelles le dépôt de carbure de silicium est de mauvaise qualité et donc également de faible adhérence. Le niveau de pression auquel - selon les exemples
 50 de ce brevet - est opéré le dépôt en phase vapeur d'un dérivé organométallique du silicium est beaucoup trop important ce qui ne permet pas d'avoir un dépôt homogène car les distances de diffusion gazeuse sont beaucoup moins importantes que sous vide c'est-à-dire par exemple à une pression inférieure à 10^{-4} Pa. Par ailleurs, le carbure de silicium déposé est un composé de faible coefficient de dilatation, alors que le substrat employé a habituellement un coefficient de dilatation bien plus élevé, ce qui entraîne au cours du temps et des cycles de chauffage et de refroidissement un
 55 risque non négligeable de perte d'étanchéité, au moins en certains points, du revêtement de carbure de silicium et par voie de conséquence le contact entre les hydrocarbures et le superalliage qui conduit à un accroissement de la vitesse de cokage de l'appareillage.

On peut encore citer la demande internationale WO-A-95/15 849, qui décrit notamment des objets utilisés comme

éléments de réacteurs de craquage revêtus d'une couche protectrice vis-à-vis du cokage contenant du chrome. Cette couche est appliquée par différentes méthodes de placage ou par peinture. Les revêtements de chrome obtenus ne présentent pas une résistance au cokage suffisante, en particulier dans les cycles alternés de cokage et de décokage.

On a maintenant découvert de nouveaux aciers anti-cokage, utilisables notamment dans les applications mentionnées plus haut et qui ne présentent pas les inconvénients précités.

Ainsi, l'invention concerne un objet en acier présentant des propriétés anti-cokage, caractérisé en ce qu'il comprend :

- un substrat en acier réfractaire renfermant au moins 0,2 % en masse de carbone ;
- une barrière de diffusion riche en carbone ;
- et une couche externe ayant une teneur de 90 à 99 % en masse de chrome ; et caractérisé en ce qu'il a été revêtu par une méthode de cémentation.

Le substrat (ou matrice) est en général constitué d'un acier réfractaire, contenant de préférence de 0,20 à 0,80 % (pourcent) en masse de carbone.

Plus particulièrement, cet acier présente des grains de structure austénitique à température ambiante. Une famille d'acier spécifique considérée dans l'invention est celle des Manaurite® (marque déposée de la société MANOIR INDUSTRIES).

Des exemples typiques d'aciers utilisables dans l'invention présentent les caractéristiques principales indiquées dans le tableau suivant (les compositions sont en % poids) :

TABLEAU 1

| | C | Mn | Si | Ni | Cr | Fe | additions |
|----------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|--------|------------|
| ASTM A297 HK Manaurite 20® | 0,30-0,65 | 1-2 | 1-2,5 | 18-24 | 23-36 | compl. | Ti, Nb, W |
| ASTM A297 HL | 0,20-0,60 | 1-2 | 1-2 | 18-22 | 23-32 | compl. | |
| ASTM A297 HN | 0,20-0,50 | 1-2 | 1-2 | 23-27 | 19-23 | compl. | |
| ASTM A297 HP | 0,35-0,75 | 1-2 | 1-2,5 | 33-37 | 24-28 | compl. | |
| Manaurite 36XS® | 0,35-0,60 | 1-1,5 | 1-2 | 33-38 | 23-28 | compl. | Nb, W |
| Manaurite XM® | 0,35-0,60 | 1-1,5 | 1-2 | 33-38 | 23-28 | compl. | Nb, Ti, Zr |
| Manaurite XT® | 0,35-0,45 | 1-1,5 | 1-2 | 42-46 | 32-37 | compl. | Nb |
| Manaurite XTM® | 0,40-0,45 | 1-2 | 1-2 | 43-48 | 34-37 | compl. | Nb, Ti |

Comme indiqué précédemment, on considère plus particulièrement dans l'invention les objets en acier réfractaire revêtus par des méthodes de chromisation thermiques, telles que la chromisation par cémentation, en particulier par pack-cémentation ou par cémentation en phase gaz.

Le procédé de pack-cémentation est bien connu de l'homme du métier. Il a été décrit dans de nombreux documents. Par exemple dans le brevet des Etats-Unis US-A-5 539 220, les auteurs rappellent que la pack-cémentation est un procédé dérivé de la CVD (abréviation de "Chemical Vapor Deposition"), qui consiste à chauffer, en enceinte fermée ou ouverte contenant la pièce métallique à revêtir, un "pack" à une température élevée pendant une durée déterminée, au cours de laquelle un dépôt diffusionnel se produit sur ladite pièce métallique. Le "pack" de cémentation dans l'enceinte fermée ou ouverte est protégé de l'oxydation par une atmosphère inerte ou réductrice. Le "pack" de cémentation consiste en une pièce ou un substrat de métal ou d'alliage à revêtir, environné des éléments à déposer (sous la forme d'un métal ou d'un alliage-maître), d'un sel activateur halogénure et d'une charge pulvérulente. On utilise un gaz inerte tel que l'argon ou encore l'hydrogène comme environnement gazeux du "pack". Une fois que le "pack" est chauffé à une température assez élevée, le sel activateur réagit avec la poudre de métal ou d'alliage-maître pour former des vapeurs d'halogénure métallique. Les vapeurs d'halogénure métallique diffusent vers la surface du métal ou du substrat à travers la phase gazeuse du "pack" poreux. A la surface du substrat, une étape réactionnelle a lieu qui résulte en le dépôt de l'élément désiré et en la formation, par diffusion à l'état solide d'un revêtement protecteur à la surface du métal. La réaction en surface peut être assez complexe et mettre en oeuvre de l'adsorption, de la dissociation et/ou de la diffusion des espèces moléculaires.

Par ailleurs, la cémentation en gaz (gas-phase) consiste à chauffer à une température élevée dans une enceinte ouverte contenant la pièce métallique pendant une durée déterminée, au cours de laquelle un dépôt diffusionnel se produit sur ladite pièce métallique par un gaz d'halogénure de chrome généré par l'action d'un halogénure et/ou de son hydrure sur un lit de granules de chrome ou d'alliage de chrome de 0,1 mm à 50 mm de diamètre.

Ce gaz métallisant est véhiculé par un gaz porteur du lit de granules vers ladite pièce par un distributeur-diffuseur spécifique.

Le gaz porteur est un gaz tel que l'argon ou encore l'hydrogène comme environnement gazeux protecteur.

Le processus d'apport gazeux métallisant auprès de ladite pièce métallique est régi par les règles de la dynamique des fluides et limite la formation du dépôt de chrome.

Le choix équilibré des paramètres physiques (température, durée de traitement, débits massiques des espèces gazeuses) et de l'activité chimique de l'halogénure de chrome, optimisé par le ratio des masses solides en présence (halogénure / chrome en granules), avec ou sans présence de son hydrure, stabilise l'activité chimique de l'halogénure métallisant et les conditions de formation du revêtement.

La concentration massique en chrome des granules est d'au moins cinquante pour cent.

Selon l'invention, on opère plus particulièrement dans les conditions de pack-cémentation indiquées ci-après.

Les pièces à revêtir sont placées dans des caissons contenant un ciment constitué de poudres de chrome (30 à 40 % en masse) et d'alumine (60 à 70 % en masse) et d'un halogénure activateur (0,1 à 2 % en masse par rapport à l'ensemble des deux poudres) sous atmosphère, par exemple d'hydrogène ou d'argon. Un traitement thermique isotherme est alors réalisé à une température de 900 à 1200 °C.

Les objets revêtus selon l'invention peuvent être utilisés d'une manière générale comme matériaux de constitution de faisceaux tubulaires de réacteurs de pyrolyse d'hydrocarbures, avec ou sans présence de vapeur d'eau, plus particulièrement pour les réacteurs de vaporéformage ou de vapocraquage. Ils peuvent également être utilisés comme matériaux de constitution de faisceaux tubulaires pour fours pour traitements pétroliers ou pétrochimiques, comme la viscoréduction. Ils peuvent encore servir dans le revêtement de virolles et/ou internes de réacteurs en lit fixe pour traitements pétrochimiques, tels que par exemple la déshydrogénation ou le réformage.

Dans des applications de ce type, les objets revêtus selon l'invention présentent des propriétés anti cokage améliorées. De plus, les dépôts obtenus ne se détériorent pas lors de cycles thermiques sévères entre la température ambiante et par exemple 1000 °C, avec des vitesses de chauffage et refroidissement de 500 °C/h.

Les exemples donnés ci-après illustrent l'invention.

EXEMPLE 1

On traite par pack-cémentation une pièce d'acier réfractaire Manaurite XM® ayant la composition suivante :

TABLEAU 2

| | C | Mn | Si | Ni | Cr | Fe | additions |
|---------------|-----------|-------|-----|-------|-------|--------|------------|
| Manaurite XM® | 0,35-0,60 | 1-1,5 | 1-2 | 33-38 | 23-28 | compl. | Nb, Ti, Zr |

On obtient une pièce chromisée dont les caractéristiques sont illustrées plus particulièrement par la planche métallographique jointe en annexe (voir Figures 1A, 1B, 1C et 1D), comprenant une photographie d'une coupe transversale d'une pièce revêtue (Figure 1A), ainsi que les cartes de répartition X (par analyse à la microsonde de Castaing) des éléments constitutifs du substrat et du dépôt (fer, carbone et chrome, respectivement sur les Figures 1B, 1C et 1D); la variation d'intensité du signal permet de comparer la composition de différentes zones. Ainsi, les zones qui apparaissent blanches sont très riches en l'élément considéré.

Par exemple sur l'image du carbone (Figure 1C), on observe une barrière d'épaisseur homogène grise qui correspond à la barrière de diffusion interne du revêtement nche en carbone.

Sur l'image du chrome (Figure 1D), la zone de couleur blanche externe du revêtement correspond à une teneur de 96 % en masse de chrome.

On a effectué l'analyse quantitative des divers éléments sur la pièce chromisée, pour la matrice (ou substrat) elle-même, pour le bord de celle-ci, et pour le dépôt de chrome en son bord interne et en son bord externe. Ces différentes zones sont bien visibles de haut en bas sur les figures, notamment sur la figure 1D, où le chrome apparaît en blanc. Les teneurs en les divers éléments sont indiquées dans le tableau suivant :

TABLEAU 3

| Elément | Si (%) | Ni (%) | Cr (%) | Fe (%) | C (%) | Nb (%) | Mn (%) |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|
| Matrice | 1,6 | 33,0 | 22,9 | 40,0 | 0,6 | 0,2 | 1,0 |
| Bord de la matrice | 1,6 | 33,6 | 23,8 | 39,4 | 0,8 | 0,1 | 1,0 |
| Interne Dépôt | - | 3,8 | 84,2 | 5,0 | 5,5 | - | - |

TABLEAU 3 (suite)

| Elément | Si (%) | Ni (%) | Cr (%) | Fe (%) | C (%) | Nb (%) | Mn (%) |
|---------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|
| Externe | 0,3 | 1,3 | 95,6 | 3,2 | 0,8 | - | - |

5

EXEMPLE 2 (comparatif)

On a réalisé un dépôt de chrome par voie électrolytique. Pour ce faire, on a immergé un échantillon en acier réfractaire Manaurite XM® servant de cathode, dans un bain de chromate et on a réduit les ions chromates en chrome métallique sur la cathode. On a obtenu un acier chromé désigné dans la suite par Manaurite XM® chromée par électrolyse.

10

EXEMPLE 3

Les tests ont été réalisés dans des conditions de vapocraquage à 800 °C avec une charge d'hydrocarbure et d'eau. La vitesse de cokage a été suivie par analyse thermogravimétrique. Les échantillons revêtus sur toute leur face sont placés dans un réacteur de vapocraquage parfaitement homogène et suspendus au fléau de la thermobalance. Après quelques heures d'expérience, la vitesse se stabilise à une valeur dite asymptotique, caractéristique de la réactivité du dépôt vis-à-vis du cokage. Un décokage sous air est ensuite effectué afin de suivre le comportement au cours de cycles cokage-décokage-cokage, etc.

20

On utilise un échantillon en acier réfractaire Manaurite XM® chromisé comme décrit dans l'Exemple 1 et, à titre de comparaison, un échantillon en l'acier réfractaire Manaurite XM® lui-même, ainsi qu'un échantillon d'acier du même type revêtu par CVD d'une couche de carbure de titane et d'une couche de carbure de silicium, un échantillon d'acier du même type revêtu par CVD d'une couche de carbure de titane et un échantillon d'acier Manaurite XM® chromée par électrolyse.

25

Le test est effectué à 800°C, avec une charge d'hexane et d'eau pour une conversion d'environ 30 %. On a obtenu les résultats indiqués dans le tableau 4 ci-après.

TABLEAU 4

30

| | Vitesse asymptotique de cokage (g/m ² h) | |
|---------------------------------------|---|-------------------------|
| | 1 ^{er} cokage | 2 ^{ème} cokage |
| Manaurite XM® | 1,00 | 1,05 |
| Manaurite XM® chromée par électrolyse | 0,60 | 0,65 |
| Manaurite XM® /TiC | 0,46 | 0,47 |
| Manaurite XM® /TiC / SiC | 0,19 | 0,50 |
| Manaurite XM® chromisée | 0,20 | 0,20 |

35

40

D'après ces résultats, il apparaît notamment que l'utilisation de la Manaurite XM® chromisée de l'Exemple 1 selon l'invention conduit, au bout du premier cokage, à une vitesse de cokage beaucoup plus faible que celle observée avec la Manaurite XM® avant chromisation (5 fois plus faible) ou que celle observée avec la Manaurite XM® électrolytique ou que la Manaurite XM® revêtue d'une couche de carbure de titane. La Manaurite XM® chromisée de l'Exemple 1 donne également de bons résultats au bout du deuxième cokage. Pour sa part, un acier revêtu de carbure de titane et de carbure de silicium donne de mauvais résultats dès le second cokage.

45

EXEMPLE 4

Des essais de résistance au cyclage thermique ont été effectués, afin de simuler les chocs thermiques que peuvent subir les tubes de vapocraquage industriels. Ces essais ont été réalisés dans un four à moufle équipé d'une injection d'air. Les échantillons ont subi 15 cycles thermiques de chauffage et refroidissement, de la température ambiante jusqu'à 1000 °C (et vice versa), avec une vitesse de chauffage (ou de refroidissement) de 500 °C par heure. Pendant les 15 premiers cycles, les pièces sont examinées après chaque cycle.

50

L'acier réfractaire Manaurite XM® chromisé comme décrit dans l'Exemple 1 a été évalué selon le protocole précité. Au bout de 145 cycles (ce qui correspond au cyclage thermique cumulé sur installation industrielle pour une durée de vie estimée à 10 ans), cet acier ne s'est pas dégradé. Pendant les 15 premiers cycles, les pièces sont

examinées après chaque cycle. Les examens métallographiques confirment l'intégrité du revêtement.

A titre de comparaison, on a effectué des essais de résistance au cyclage thermique dans les mêmes conditions avec un revêtement de carbure de titane seul : au bout de 10 cycles, on a observé la disparition totale de la couche. Par ailleurs, avec un revêtement de carbure de titane et de carbure de silicium, on a observé la disparition de la couche de carbure de silicium au bout de 5 cycles.

Revendications

1. Objet en acier revêtu présentant des propriétés anti-cokage, caractérisé en ce qu'il comprend :
 - un substrat en acier réfractaire renfermant au moins 0,2 % en masse de carbone ;
 - une barrière de diffusion riche en carbone ;
 - et une couche externe ayant une teneur de 90 à 99 % en masse de chrome, et caractérisé en ce qu'il a été revêtu par cémentation.
2. Objet selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a été revêtu par pack-cémentation ou par cémentation en phase gaz.
3. Objet selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la teneur du substrat en carbone est de 0,2 % à 0,8 % en masse.
4. Procédé de fabrication d'un objet en acier revêtu présentant des propriétés anti-cokage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on procède au revêtement de la surface d'un acier par cémentation.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on procède par pack-cémentation.
6. Utilisation d'un objet selon l'une des revendications 1 à 3 comme matériau de constitution de faisceaux tubulaires de réacteurs de pyrolyse d'hydrocarbures, avec ou sans présence de vapeur d'eau.
7. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée en ce que lesdits réacteurs sont des réacteurs de vaporéformage.
8. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée en ce que lesdits réacteurs sont des réacteurs de vapocràquage.
9. Utilisation d'un objet selon l'une des revendications 1 à 3 comme matériau de constitution de faisceaux tubulaires pour fours pour traitements pétroliers ou pétrochimiques.
10. Utilisation selon la revendication 9, caractérisée en ce que le traitement est un traitement de viscoréduction.
11. Utilisation d'un objet selon l'une des revendications 1 à 3 comme matériau de constitution de viroles et/ou d'internes de réacteurs en lit fixe pour traitements pétrochimiques.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 40 1567

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|---|---|---|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6) |
| Y, D | WO 95 18849 A (CHEVRON CHEMICAL COMPANY) 13 juillet 1995 * page 10, ligne 20 - ligne 24; revendications 1-3, 12, 15; exemple 5 * * page 3, ligne 26 * | 1-11 | C23C10/42 C10G9/20 |
| Y | WO 97 16507 A (K.T.I. GROUP) 9 mai 1997 * revendications 1-9 * | 1-11 | |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 190 (C-0937), 8 mai 1992 & JP 04 026751 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD; OTHERS: 01), 29 janvier 1992 * abrégé * | 4, 5 | |
| A, D | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 289 (C-0852), 23 juillet 1991 & JP 03 104843 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 1 mai 1991 * abrégé * | | |
| A | BE 810 647 A (COCKERILL-POGREE-PROVIDENCE ET ESPERANCE-LONGDOZ) 29 mai 1974 | | |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) |
| Lieu de la recherche | | Date d'achèvement de la recherche | Examineur |
| LA HAYE | | 19 octobre 1998 | Elsen, D |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique Q : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |

EPO FORM 1503 03 02 (P04C02)

THIS PAGE BLANK 11/13/76

Subaccount is set to 11077-002001

FILE SEARCHED

File 351:Derwent WPI 1963-2000/UD,UM &UP=200110
(c) 2001 Derwent Info Ltd

ENGLISH ABSTRACT OF EP 889146

1/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

Preparation of a chromised refractory steel with anti-coking properties -
for the manufacture of tubes for reactors or furnaces used in refining
and petrochemical processes

Patent Assignee: INST FRANCAIS DU PETROLE (INSF); CHROMALLOY FRANCE (CHRR
)

Inventor: BERTOLI A; BROUTIN P; FRANCOIS M; ROPITAL F; MARCEL F

Number of Countries: 027 Number of Patents: 004

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| EP 889146 | A1 | 19990107 | EP 98401567 | A | 19980625 | 199906 B |
| FR 2765594 | A1 | 19990108 | FR 978511 | A | 19970704 | 199909 |
| JP 11080926 | A | 19990326 | JP 98188401 | A | 19980703 | 199923 |
| CA 2241349 | A | 19990104 | CA 2241349 | A | 19980703 | 199925 |

Priority Applications (No Type Date): FR 978511 A 19970704

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|

| | | | | | |
|-----------|----|---|---|-------------|--|
| EP 889146 | A1 | F | 7 | C23C-010/42 | |
|-----------|----|---|---|-------------|--|

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT

LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

| | | | | | |
|-------------|---|--|---|-------------|--|
| JP 11080926 | A | | 6 | C23C-010/38 | |
|-------------|---|--|---|-------------|--|

| | | | | | |
|------------|----|--|--|-------------|--|
| FR 2765594 | A1 | | | C23C-028/00 | |
|------------|----|--|--|-------------|--|

| | | | | | |
|------------|---|--|--|-------------|--|
| CA 2241349 | A | | | C23C-010/40 | |
|------------|---|--|--|-------------|--|

Abstract (Basic): EP 889146 A

Coated steel components with anti-coking properties comprise: a refractory steel substrate containing at least 0.2 % carbon; a carbon-rich diffusion barrier layer; and an external layer containing 90 - 99 % chromium coated by cementation. Also claimed are the preparation and uses of the coated products.

USE - Used for the manufacture of tubular clusters for reactors and furnaces in oil refining and petrochemical processes. The reactors may also be for vapour-reforming or vapour-cracking. The tube cluster may also be used in furnaces for petroleum or petrochemical treatments such as visco-reduction. The material can also be used in the construction of ferrules and/or internal parts of fixed bed reactors for petrochemical treatments.

ADVANTAGES - The process gives uniform coatings and provides a good resistance to coking on subjection to thermal cycling. Dwg.0/0

International Patent Class (Main): C23C-010/38; C23C-010/40; C23C-010/42; C23C-028/00

International Patent Class (Additional): C10G-009/16; C10G-009/20;

C10G-045/00; C10G-047/00; C10G-075/00; C23C-016/10

THIS PAGE BLANK (USPTO)